

WPI / Thomson

AN - 1981-69022D [38]
 A - [001] 011 02& 032 034 04- 040 041 046 047 050 126 174 247 266 267 27&
 28& 299 303 308 314 315 329 331 341 41- 489 541 597 600 674 690 723
 - [002] 011 02& 032 034 04- 040 041 046 047 050 127 174 247 266 267 27&
 28& 299 303 308 314 315 329 331 341 41- 489 541 597 600 674 690 723

AP - JP19800000566 19800109

CPY - MITC

DC - A17 A88

- Q67

DW - 198138; 198705

IC - C08K5/14; C08L23/16; F16L11/14

IN - MATSUDA A; MISHIMA T; OKAMOTO K

KS - 0009 0218 0226 0231 0241 0242 0250 0251 1187 1194 2211 2231 2266 2291
 2292 2293 2302 2307 2315 2534 2599 2600 2659

MC - A04-G06A A07-A02A A08-A06 A08-C02 A08-C05 A08-M03 A12-H02

PA - (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

PN - JP56098249 ✓ A 19810807 DW198138
 JP62001624B B 19870114 DW198705

PR - JP19800000566 19800109

XIC - C08K-005/14; C08L-023/16; F16L-011/14; C08K-005/00; C08K-005/13;
 C08K-005/32; C08L-101/00; C08L-021/00; C08L-023/00; C08L-007/00;
 F16L-011/00

AB - The compsn. contains (a) ethylene-propylene-polyene copolymer rubber with ethylene-propylene mol ratio of 50:50 to 95:5. Pref. polyenes are dicyclopentadiene and 5-ethylene-2-norbornene, (b) ethylene-propylene copolymer rubber with the same ethylene-propylene mol ratio as (a); (c) organic peroxide as curing agent in 0.003 to 0.02 mol pts. per 100 pts. wt. or rubber; (d) vulcanisation accelerator in the same amount as (c); (e) antioxidant in 0.5 to 4 pts. wt.; (f) processing assistant in 0 to 20 pts. wt. The blend ratio of (a) and (b) is 55:45 to 90:10 by wt. and they are contained in the compsn. in at least 25, pref. at least 35 wt.% in total.

It includes softening agent, tackifier, plasticiser, etc. Inorganic filler and moulding assistant may be added in 10 to 200 and 1 to 5 pts. wt. respectively.

Hose made from the compsn. shows exceedingly high age resistance under heat.

ICAI- C08K5/00; C08K5/13; C08K5/14; C08K5/32; C08L101/00; C08L21/00;
 C08L23/00; C08L23/16; C08L7/00; F16L11/14

ICCI- C08K5/00; C08L101/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L7/00; F16L11/00

INW - MATSUDA A; MISHIMA T; OKAMOTO K

IW - POLYETHYLENE POLYPROPYLENE RUBBER COMPOSITION HOSE CONTAIN COPOLYMER PROPYLENE POLY DI CYCLO PENTADIENE ETHYLIDENE NORBORNENE

IWW - POLYETHYLENE POLYPROPYLENE RUBBER COMPOSITION HOSE CONTAIN COPOLYMER PROPYLENE POLY DI CYCLO PENTADIENE ETHYLIDENE NORBORNENE

NC - 1

NPN - 2

OPD - 1980-01-09

PAW - (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

PD - 1981-08-07

TI - Ethylene-propylene! rubber compsn. for hose - contains copolymer of

**ethylene-1-propylene and poly:di:cyclo:pentadiene or
poly:5-ethylidene-2-norbornene**

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑯ 公開特許公報 (A)

⑯ 特許出願公開
昭56—98249

⑯ Int. Cl.³
C 08 L 23/16
C 08 K 5/14

識別記号
厅内整理番号
6779—4 J
6911—4 J

⑯ 公開 昭和56年(1981)8月7日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑯ ホース用ゴム組成物

⑯ 特 願 昭55—566
⑯ 出 願 昭55(1980)1月9日
⑯ 発明者 三島孝
市原市有秋台西2—4—1
⑯ 発明者 岡本勝男

市原市有秋台東3—2
⑯ 発明者 松田昭
市原市有秋台東3—2
⑯ 出願人 三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑯ 代理人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

ホース用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記(a)～(g)の条件を満たす超耐熱老化性ホース用ゴム組成物。

(a) エチレンとプロピレンのモル比(エチレン/プロピレン)が約50/50ないし約95/5のエチレン・プロピレン・ポリエン共重合ゴムAを配合すること。

(b) エチレンとプロピレンのモル比(エチレン/プロピレン)が約50/50ないし約95/5のポリエン成分を含有しないエチレン・プロピレン共重合ゴムBを配合すること。

(c) 共重合ゴムAと共重合ゴムBの配合割合が重量比(A/B)で約55/45ないし約90/10であること。

(d) 加硫剤として有機ペルオキシドを使用し、ゴム成分(A+B)100重量部に対して約0.003モル部以上の配合とすること。

(e) 加硫助剤をゴム成分(A+B)100重量部に対して約0.003モル部以上配合すること。

(f) 酸化防止剤をゴム成分(A+B)100重量部に対して約0.5重量部以上配合すること。

(g) 加工補助剤の配合量をゴム成分(A+B)100重量部に対して約20重量部以下とすること。

3. 発明の詳細な説明

本発明は超耐熱老化性ゴムホースを与えるホース用ゴム組成物に関する。

エチレン・プロピレン・ポリエン共重合ゴムから得られる加硫物はそのゴムの構造に起因し、耐熱性、耐オゾン性、耐薬品性、電気絶縁性に優れ、また柔軟性を備えているため、機械的振動が激しく高温度雰囲気に晒される自動車エンジン周辺の部品の一つであるラジエーターホースに好適に使用されている。

最近自動車の排ガス規制などにより、燃焼効率の向上に伴うエンジン温度の上昇により、エンジン周辺の温度が従来100°C以下であったものが100°C以上と従来より高温度に晒される結果となり、

(1)

(2)

従つてエンジン周辺部に使用されるラジエーターホースはより一層の耐熱老化性を要求されるに致つたが、従来公知のエチレン・プロピレン・ポリエン共重合ゴム組成物から得られる加硫物はこの要求を満たさないことを本発明者は知つた。例えば、特公昭49-16259号公報ではエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム、鉱物質充填剤、過酸化物およびキノンジオキシム化合物、ニトロソ化合物又はニトロ化合物などの特定の化合物からなる組成物を特殊な方法で加硫して、耐熱老化性に優れた加硫物を製造する方法を開示している。しかしながら、該公報の記載では、120°Cで7日間放置すると伸び、強度とも初期値の90%以下に低下し、また本発明者の実験によれば、該加硫物は耐熱性の促進試験、すなわち160°Cで7日間放置すると伸び、強度とも初期値の50%以下に低下し劣化の度合は激しく、エチレン・プロピレン・ポリエンゴム加硫物の本来の柔軟性、強度を長期間120°C程度の高温下では保持することは不可能であり、従つて今後の自動車エンジン周辺に

(3)

こと。

- (d) 加硫剤として有機ベルオキシドを使用し、ゴム成分(A+B)100重量部に対して約0.003モル部以上配合すること。
- (e) 加硫助剤をゴム成分(A+B)100重量部に対して約0.003モル部以上配合すること。
- (f) 酸化防止剤をゴム成分(A+B)100重量部に対して0.5重量部以上配合すること。
- (g) 加工補助剤の配合量をゴム成分(A+B)100重量部に対して約20重量部以下とすること。

本発明のエチレン・プロピレン系共重合ゴム組成物からの加硫物は120°Cの空気雰囲気下に20日間晒しても初期物性を実質的に保持するという驚くべき超耐熱老化性を示すので、超耐熱老化性のゴムホースが得られ長期間の使用を保持する。

このような本発明の効果は前記(e)～(g)の要件をすべて満たすことにより結合効果として達成される。(a)～(d)の要件の中で個々の要件あるいはこれらの二、三の組み合わせについては既に知られているものもあるがすべての要件を満たす組成物に

(5)

使用されるラジエーターホースとして適合するものではなかつた。

本発明者は叙上の事情に鑑み銳意研究を行つた処、後述する条件を満たすエチレン・プロピレン系共重合ゴムを配合した組成物が従来公知のゴム組成物より著しく耐熱老化性に優れる加硫物を与えることを発見し本発明に到達した。

すなわち本発明は下記(a)～(d)の条件を満たす超耐熱老化性ホース用ゴム組成物を提供することに関する。

- (a) エチレンとプロピレンのモル比(エチレン/プロピレン)が約50/50ないし約95/5のエチレン・プロピレン・ポリエン共重合ゴムAを配合すること。
- (b) エチレンとプロピレンのモル比(エチレン/プロピレン)が約50/50ないし約95/5のポリエン成分を含有しないエチレン・プロピレン共重合ゴムBを配合すること。
- (c) 共重合ゴムAと共重合ゴムBの配合割合が重量比(A/B)で約55/45ないし約90/10である

(4)

については知られていないし、勿論ホース製造用として本発明の組成物を使用することは全く知らない。

例えば特公昭46-32359号公報ではエチレン・プロピレン・ターポリマー(EPト略す)100重量部に対してエチレン・プロピレンラバー(EPRと略す)20～130重量部、粘着付与剤10～200重量部、架橋剤0.2～20重量部からなる自己融着性絶縁組成物が提案され、一般記載として老化防止剤を添加すること、加硫剤の他に有機ベルオキシドの使用等が記載されるが、具体的に実施例で開示される配合では老化防止剤は配合されず、又加硫剤として硫黄を使用し、しかも本発明に於いて加工補助剤として包含される粘着付与剤及び軟化剤がEPトEPRの総量100重量部に対して20重量部以上の配合であつてこのような配合から得られる加硫物は本発明の組成物からの加硫物と比較して著しく耐熱老化性に劣る。又特公昭47-8369号公報は未加硫状態での配合ゴムの加工性を向上する目的でEPト100重量部に対してEPRを

(6)

包含するエチレン・ α -オレフィン共重合体を1～40重量部、アルキルフェノールホルムアルdehyド樹脂、その変性物、ロジン又はそのエステル化物を0.5～30重量部が配合せられたゴム組成物が提案されるが具体的に使用される加硫剤はイオウ系加硫剤であつて、酸化防止剤の使用の記載は全く無い。特開昭48-745号公報明細書ではEPT 100重量部に対して高分子量イソブチレン及び/又はEPR 50～150重量部、加硫剤を配合して製造される自己融着性半導体テープが提案されるが、EPTとEPRの併用時は意識的に有機ベルオキシドの使用を避け、かつ酸化防止剤の使用の記載は無く、又実施例では本発明で加工補助剤として包含される低分子量ポリイソブチレン、テルペン樹脂、炭化水素系プロセス油の総使用量はEPTとEPRの総量100重量部に対して20重量部を越える。更に米国特許3,725,335号明細書ではEPT 100重量部に対してポリイソブチレン及び/又はEPR 50～150重量部、粘着剤10～80、無機充填剤50～200重量部、EPTのみを加硫し得る加硫剤とか

(7)

以下本発明について詳述することにより本発明の目的、利点がより理解されるであろう。

本発明で使用される共重合ゴムA(要件(a))はエチレン単位とプロピレン単位とのモル比(エチレン/プロピレン)が約50/50ないし約95/5、好ましくは約55/45ないし約85/15のエチレン・プロピレン共重合ゴムである。モル比が約95/5を越えるとホースのゴム的性質に劣り、約50/50未満ではホースの強度、耐熱老化性に劣る。

共重合ゴムAはポリエン成分を含有することが必須でありその含有量はヨウ素価表示で約4ないし約50、好ましくは約4ないし約40、更に好ましくは約4ないし約30である。ポリエン成分として具体的には、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンのような環状非共役ジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロベンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-

(8)

らなる自己融着性絶縁用組成物が提案されるが、EPRとEPTを組み合わせる場合は有機ベルオキシドの使用が排除され、酸化防止剤使用の記載は無い。又特開昭48-50299号公報明細書ではEPT、EPR 100重量部に対してポリエチレン10～60重量部、ポリイソブチレン5～40重量部配合し、充填剤を全く配合しない配合ゴムを加硫して得られる自己融着絶縁テープが提案され、実施例で老化防止剤、架橋剤として有機ベルオキシドを使用しつつ架橋助剤をも配合した例が開示されるが、EPTとEPRの併用した例は全く開示されずしかも本発明で加工補助剤として包含される可塑剤と粘着剤の総量はEPT又はEPR 100重量部に対して40重量部と大量に使用されている。これらの公知文献の中には耐熱老化性に触れるものもあるが、本発明者の追試験によれば本発明の組成物からの加硫物の耐熱老化性には遠く及ばない。従つてこれらの公知例から本発明の(a)～(d)の要件をすべて満たすことによる本発明の奏する著しい効果は全く予想することは出来ない。

(8)

メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン、1,3,7-オクタトリエン、1,4,9-デカトリエンのようなトリエンを代表例として例示することができる。好適なポリエンは環状非共役ジエンおよび1,4-ヘキサジエンとりわけジシクロベンタジエン又は5-エチリデン-2-ノルボルネンである。

本発明の必須要件(b)の共重合ゴムBはエチレン単位とプロピレン単位のモル比(エチレン/プロピレン)は約50/50ないし約95/5、好ましくは約55/45ないし約85/15である。モル比が約50/50より小さいときはホースの強度及び耐熱老化性が低い。モル比が約95/5を越えるとゴム的性質に劣る。

本発明の共重合ゴムBはポリエン成分を含まない。このようなゴムは例えばチ-グラ-触媒下に

(10)

エチレンおよびプロピレンを共重合せしめて得られる。しかし不均化反応などにより小量の二重結合が分子鎖内に存在することがあるが、このような共重合ゴムは通常ヨウ素価が約2以下であり本発明の共重合ゴムBとして好適に使用できる。

本発明で使用される共重合ゴムA及び共重合ゴムBのム-ニ-粘度(ML_{1+4} , 100°C)は通常約10ないし約200、好ましくは約15ないし約150、より好ましくは約20ないし約100である。ム-ニ-粘度が約200を越えると配合ゴムを調製する際のロール加工性が低下する欠点を有し、約10未満であるとホースの強度が低下する。

本発明の必須要件(c)である共重合ゴムAと共重合ゴムBの配合割合は重量比(A/B)は約55/45ないし約90/10であるが、好ましくは約60/40ないし約80/20である。配合割合が約95/5を越えて共重合ゴムAを多く配合しても、また約55/45未満と共に重合ゴムBを多く配合しても耐熱老化性に優れたホースは得られない。

本発明では加硫剤として有機ペルオキシドを使

(11)

(12)

第三ブチルバレート、1,1-ジ第三ブチルペルオキシシクロヘキサン、ジ-第三ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4,4-ジ-第三ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパンなどの如きジアルキルペルオキド類；ジアセチルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ-p-クロロベンゾイルペルオキシド、ジ-2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、サクシニツアシドペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；第三ブチルペルオキシアセテート、第三ブチルペルオキシソブチレート、第三ブチルペルオキシビバレート、第三ブチルペルオキシマレイツクアシド、第三ブチルペルオキシネオデカノエート、第三ブチルペルオキシベンゾエート、ジ第三ブチルジペルオキシフタレート、第三ブチルペルオキシラウレート、2,5-ジメチ

(13)

(14)

用する(要件(d))。ゴムの加硫剤として、通常硫酸、有機硫酸化合物、有機ペルオキシドなどが使用されるが、有機ペルオキシドを用いずに他の加硫剤を用いた場合、本発明のホースの耐熱老化性は劣る。

本発明で使用する有機ペルオキシドとしては、第3ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、p-メシタニヒドロペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5ジヒドロペルオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5ジヒドロペルオキシヘキシン-3などの如きアルキルヒドロペルオキシド類；ジ-第三ブチルペルオキシド、ジ-第三アミルペルオキシド、第三ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、1,4-(または1,3-)ジ第三ブチルペルオキシソプロピルベンゼン、2,2-ジ第三ブチルペルオキシブタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、カーブチル-4,4-ジ

(12)

ル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、第三ブチルペルオキシソプロピルカーボネートなどの如きペルオキシエステル類；ジクロヘキサンノンペルオキシドなどのケトンペルオキシド類；およびこれらの混合物などがあげられる。なかでも半減期1分を与える温度が130°Cないし200°Cの範囲にある有機ペルオキシドの使用が好ましく、特にカーブチル-4,4-ジ第三ブチルバレート、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、ジ第三ブチルペルオキシド、1,1-ジ第三ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、第三ブチルヒドロペルオキシドなどの有機ペルオキシドが好ましく使用される。

本発明ではこのような有機ペルオキシドは共重合ゴムAおよび共重合ゴムBの総量100重量部に対して約0.003モル部以上、通常約0.003ないし

約 0.02 モル部、好ましくは約 0.005 ないし約 0.015 モル部使用する。0.003 モル部以下であると、強度が低下するばかりでなく耐熱老化性にも劣る。約 0.02 モル部以上使用した時、耐熱老化性が低下する場合がある。

本発明では加硫剤としての有機ペルオキシドと併用して、加硫助剤を配合する(要件(e))。加硫助剤の併用はホースの機械的強度が上昇するばかりか、耐熱老化性も向上する。加硫助剤としては p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどの如きキノンジオキシム系化合物；p-ジニトロソベンゼン、N-メチル-N、4-ジニトロソメチルアニリンなどの如きジニトロソ系化合物；カージニトニベンゼン、2,4-ジニトロトルエンなどの如きニトロ系化合物；トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、イタコン酸ジアリル、テトラアリルオキシエタンなどの如きアリル系化合物；トリメチロールプラバン、トリメタクリレート、エチレンジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチ

(15)

は有機ペルオキシド 1 モルに対して約 0.02 モル以下の量とすべきであろう。

本発明では酸化防止剤を配合する(要件(f))。酸化防止剤としてはステレン化フェノール、2,6-ジ-3-メチルフェノール、2,6-ジ-3-メチルフェノール、2,6-ジ-3-メチルフェノール、2,6-ジ-3-メチルフェノール、2,4,6-トリー-3-メチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、1-ヒドロキシ-3-メチル-4-イソプロピルベンゼン、モノ第三ブチル-p-クレゾール、モノ第三ブチル-m-クレゾール、2,4-ジメチル-6-3-メチルフェノール、ブチル化ビスフェノール A、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-3-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-3-メチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-3-メチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-3-メチルフェノール)、4,4'-メチル-ビス(2,6-ジ-3-メチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-3-メチルフェノール)、4,4'-メチル-ビス(3,5-ジ-3-メチルフェノール)、ビス[3,3-ビス(4-ヒドロキシフェノール)-ブチリックアシド]グリコールエステル、ビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチル-3-3-メチルフェニル)-4-メチル-6-3-メチルフェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-3-メチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ

(17)

レンクリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの如きメタクリル系化合物；その他 N,N'-フェニレンビスマレイミド、ジビニルベンゼン及びジビニルトルエンなどをあげることができるが、なかでも p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、トリアリルシアヌレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、などの使用が好ましい。このような加硫助剤は共重合ゴム A および共重合ゴム B の総量 100 重量部に対して約 0.003 モル部以上、通常約 0.003 モル部ないし約 0.02 モル部、好ましくは約 0.005 ないし約 0.015 モル部使用する。約 0.003 モル部以下では強度、耐熱性に劣り、約 0.02 モル部以上の使用は無駄であつたり、場合によつては耐熱老化性に劣る結果となる。

又加硫助剤は有機ペルオキシドと約当モル又はそれ以下の量で使用することが推奨される。

尚、硫黄の少量の配合は加硫物の機械的強度を上昇させるときがあるので、本発明の効果を阻害しない範囲で少量配合することもできる。一般に

(16)

- 第三ノニルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-3-メチルフェノール)、2,2'-イソブチリデン-ビス(4,6-ジメチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-3-メチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-3-メチルベンジル)スルフィド、4,4'-チオ-ビス(2-メチル-6-3-メチルフェノール)、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-3-メチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(6-3-メチルフェノール)、2,2'-チオ-[ジエチル-ビス(3,5-ジ-3-メチルフェノール-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]、ビス-[3,3-ビス(4-ヒドロキシフェノール)-ブチリックアシド]グリコールエステル、ビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチル-3-3-メチルフェニル)-4-メチル-6-3-メチルフェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-3-メチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ

(18)

一第三ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナミド)、
カーオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-
ジ-第三ブチルフェノール)プロピオネート、
テトラキス[メチレン-3-3,5-ジ-第三ブチ
ル-4ヒドロキシフェニル]プロピオネート]メ
タン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シ
クロヘキサン、2,6-モノ(α-メチルベンジル)
フェノール、ジ(α-メチルベンジル)フェノー
ル、トリ(α-メチルベンジル)フェノール、ビ
ス(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチ
ルベンジル)4-メチルフェノール、2,5-ジ-
第三アミルハイドロキノン、2,6-ジ-第三ブ
チル-α-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,
5-ジ-第三ブチルハイドロキノン、3,5-ジ-
第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルリン酸のジ
エチルエステル、カテコール、ハイドロキノンな
どの如きフェノール系酸化防止剤；2-メルカブ
トベンズイミダゾール、2-メルカブトベンゾイ
ミダゾールの亜鉛塩、2-メルカブトメチルベン
ズイミダゾール、2-メルカブトメチルベンズイ

(19)

ドロキノリンの重合体、2,6-ジ-第三ブチル-
4メチルフェノール、N-(3'-ヒドロキシブチ
リデン)-ナフチルアミン、2-メルカブトベン
ズイミダゾール、2-メルカブトベンズイミダゾ
ールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸のニ
ツケル塩、モノ(α-メチルベンジル)フェノー
ル、ジ(α-メチルベンジル)フェノール、トリ
(α-メチルベンジル)フェノールおよびこれら
の混合物の使用が好ましい。

本発明では以上の如き酸化防止剤を共重合ゴム
A及び共重合ゴムBの総量100重量部に対して約
0.5重量部以上配合するが、通常約0.5ないし約
4重量部、好ましくは約1ないし約3重量部使用
する。使用量が約0.5重量部未満であると耐熱老
化性に劣り、また約4重量部を越えての使用は無
駄である。

本発明では加工補助剤を全く配合しないか、配
合してもゴム成分(A+B)100重量部当たり約20
重量部以下、好ましくは約15重量部以下に留め
る。約20重量部を越えて配合すると加硫物の耐

(21)

ミダゾールの亜鉛塩の如きベンズイミダゾール系
酸化防止剤；ジミリスチルチオジプロピオネート、
ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリル
チオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピ
オネートの如き脂肪族チオエーテル系酸化防止剤
；ジブチルジチオカルバミン酸の亜鉛又はニツケ
ル塩、ジエチルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、エ
チル-フエニル-ジチオカルバミン酸の亜鉛塩、ジメチ
ルジチオカルバミン酸の亜鉛塩などの如きジチオカル
バミン酸の金属塩系酸化防止剤；2,2,4-トリ
メチル-1,2-ジヒドロキノリン又はその重合体、
6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒ
ドロキノリンなどの如きキノリン系酸化防止剤；
その他フェノチアジン、4-ベンゾイルオキシ-
2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、ビス(2,2,
6,6-テトラメチル-4-ビペリジン)セバケ
ト、N-(3'-ヒドロキシブチリデン)-1-ナ
フチルアミンなどがあげられる。かくの如き酸化
防止剤の中でも2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒ

(20)

熱老化性が著しく低下する。ここで加工補助剤と
は軟化剤、粘着付与剤、可塑剤等と称せられ、加工
性を改善するために使用されるものである。

具体的には例えばプロセスオイル、潤滑油、バ
ラフィン、流動バラフィン、ワセリンなどの石油
系軟化剤；その他アタクチックポリプロピレン、
液状ポリブテンなどの合成高分子物質などを挙げ
ることができる。しかし、バラフィン系プロセス
オイル、流動バラフィン、液状ポリブテンの使用
が好ましい。

本発明では前述した(a)～(g)の要件の他に任意成
分として無機充填剤を配合することが出来る。通常無機充
填剤の配合量は共重合ゴムA及び共重合
ゴムBの総量100重量部に対して約200重量部以
下であり、約10ないし約200重量部が好ましく、
とくには約30ないし約180重量部とするのが推
奨される。無機充填剤の配合により加硫物の表面
硬度及び引張強度が増大して好ましい結果を得る
が約200重量部を越えて使用するとホースの柔軟
性を失うなどゴム的性質が失われる。

(22)

使用できる無機充填剤としては微粉ケイ酸、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カーボンブラックなどを挙げることができる。

又、本発明では他の任意成分として成形補助剤を添加することができる。成形補助剤としてリシノール酸、ステアリン酸、バルミチン酸、ラウリル酸²、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、その他上記酸のエステル等、高級脂肪酸、その塩及びそのエステルを挙げることができる。これらは通常ゴム成分(A+B)100重量部に対して最大約10重量部、好ましくは約1ないし約5重量部使用される。

又本発明の組成物中に占める共重合ゴムA及び共重合ゴムBの割合は約25重量%以上、好ましくは約35重量%以上とするのが推奨される。

本発明の組成物からホースを製造する工程は従来のエチレン・プロピレン・ポリエン・共重合ゴムを使用したゴム組成物からホースを製造するための公知の任意の工程が適宜選択される。

例えばパンバリ-ミキサーなどのミキサー類を

(23)

維布、天然繊維布が使用される。

以下具体的に実施例を以つて説明する。

実施例、比較例で使用した共重合ゴム

実施例および比較例で使用した共重合ゴムA(A₁、A₂、A₃)および共重合ゴムB(B₁、B₂)の一覧表を表1に示す。尚、共重合ゴムAはいずれもジオレフインとしてエチリデンノルボルネンを使用した。

表 1

エチレン/プロピレン (モル比)	ムーニー 粘度 (ML ₁₊₄ , 100°C)	ヨウ素価
共重合ゴム A ₁ 68/32	43	14
共重合ゴム A ₂ 68/32	20	14
共重合ゴム A ₃ 68/32	80	9
共重合ゴム B ₁ 55/45	35	1.3
共重合ゴム B ₂ 80/20	40	0.5

実施例1～3、比較例1～4

表1の共重合ゴムA₁と共重合ゴムB₁とを、表

(24)

用いて90°Cないし150°Cで4ないし10分間共重合ゴムA、共重合ゴムB、無機充填剤および必要に応じて加工補助剤などを混練した後、オーブンロールなどのロール類を用いてロール温度40ないし80°Cの温度で酸化防止剤、有機ベルオキシドおよび加硫助剤などを追加混合し、シート状又はリボン状の配合ゴムを調製する。この配合ゴムを押出成形機によつて使用目的に応じたホースの形状に成形し、該成形物を130ないし220°Cに加熱された加硫槽内で1分ないし60分加熱することにより、加硫を行いホースを製造することができる。

図面の第1図及び第2図は本発明のゴムホースの断面図を例示したものである。

第1図のゴムホースは加硫ゴム部1と繊維布部2とが円筒状に積層されており、第2図のゴムホースは繊維布部4と、その内側と外側に加硫ゴム部3、5が円筒状に積層されたゴムホースである。勿論繊維布部が2層以上積層されているものも本発明のゴムホースである。繊維布としては合成繊

(25)

3に記載される割合で使用し、表2の配合表に従つて配合ゴムを作製後、加硫物を得た。すなわち共重合ゴムA₁、共重合ゴムB₂、亜鉛華、ステアリン酸、ミストロンベーパータルク、シーストHおよびヨドプラストPを表2の配合表に従つて、4.3ℓのパンバリ-ミキサー(000型、神戸製鋼社製)により6分間混練した後、酸化防止剤、加硫剤および加硫助剤を追加し、8×20インチのオーブンロールを用いてロール温度40°Cで15分間混練した後、厚さ5mmの配合ゴムのシートを分出しし、配合ゴムをシート状に得た。

上記配合ゴムを用いて第1図で繊維布2が綿布であるゴムホースを作製し(加硫温度180°C)、加硫ゴム部よりJIS K 6301に従う3号ダンベルを打抜き、JIS K 6301の規定に従う方法で、引張速度500mm/min、25°Cで破断点における破断点応力TB₁(kg)、破断点伸びEB₁(%)を測定した。更にJIS K 6301に従つて加硫物の硬度HS₁(JIS A)を測定した。これらの値を初期物性として表3に示した。次に前記の3号ダンベルを東

(26)

表 2

洋精機製「TEST TUBE AGING TESTER」 $^{\circ}\text{C}$ より 160
 $^{\circ}\text{C}$ 7 日間、120 $^{\circ}\text{C}$ 20 日間空気雰囲下に晒した後、各々のダンベルについて前記と同一の方法で破断点応力 TB_2 (%)、破断点伸び EB_2 (%)、硬度 HS_2 を測定した。 ΔTB 、 ΔEB 、 ΔHS を次式によつて計算し、耐熱老化性の目安とした。

$$\Delta\text{TB} (\%) = \frac{\text{TB}_2 - \text{TB}_1}{\text{TB}_1} \times 100 ,$$

$$\Delta\text{EB} (\%) = \frac{\text{EB}_2 - \text{EB}_1}{\text{EB}_1} \times 100 ,$$

$$\Delta\text{HS} = \text{HS}_2 - \text{HS}_1$$

配 合 物	配 合 量 (重量部)
共重合ゴム A + 共重合ゴム B	100
酸化ノクラック MB 1)	1
防止剤ノクラック 224 2)	0.5
加硫剤バ-ヘキサV-40 3)	7 (0.01モル部)
加硫 バルノック DGM 4)	2 (0.0058モル部)
助 剤 硫 黄	0.05 (0.0016モル部)
亜 鉛 華	5
ステアリン酸	0.5
その他 ミストロンベ-バ-タルク 5)	50
シ-ストH 6)	20
ヨドプラストP 7)	3

- 1) 2-メルカトベンズイミダゾール (大内新興化学社製)
- 2) 2,2,4-トリメチル-1,2ジヒドロキノリンの重合体 (大内新興化学社製)
- 3) n-ブチル-4,4-ビス(第三ブチルペルオキシ)バレレート (日本油脂社製)
- 4) P,P'-ジベンゾイルキノンジオキシム (大内新興化学社製)
- 5) タルク (日本ミマトロン社製)
- 6) HAF カーボンプラック (東海カーボン社製)
- 7) 高級脂肪酸エステル (淀川化学社製)

(27)

(28)

表 3

		比較例1 実施例1 実施例2 実施例3 比較例3 比較例4					
共重合ゴム A ₁ 1)	100	80	75	60	50	25	0
共重合ゴム B ₂ 1)	0	20	25	40	50	75	100
初期 TB_1 (%)	152	150	146	140	142	135	130
初期 EB_1 (%)	450	470	490	510	500	510	530
初期 HS_1	71	71	70	70	69	69	68
耐熱老化試験 160 $^{\circ}\text{C}$ 7 日	-5	-4	-5	-9	-23	-31	-42
耐熱老化試験 120 $^{\circ}\text{C}$ 20 日	-32	-12	-8	-10	-10	-8	-8
物性 TB_2 (%)	+12	+3	+2	+0	-7	-10	-15
物性 EB_2 (%)	-7	-3	+2	-6	-24	-29	-38
物性 HS_2	-36	-9	-10	-7	-10	-9	-6
ΔTB (%)	+15	+6	+3	+5	-9	-12	-18
ΔEB (%)							
ΔHS							

(29)

実施例 4 ~ 6

実施例 2 において、共重合ゴム A、共重合ゴム B として表 4 に記載される各共重合ゴムを用いる他は実施例 2 と同一の操作を行つた。結果を表 4 に示す。

表 4

	実 施 例	4	5	6
共重合ゴム A	A_1	A_2	A_3	
共重合ゴム B	B_1	B_2	B_3	
初期 TB_1 (%)	133	115	158	
初期 EB_1 (%)	470	480	510	
初期 HS_1	70	68	71	
耐熱老化試験 160 $^{\circ}\text{C}$ 7 日	-2	-3	-5	
耐熱老化試験 120 $^{\circ}\text{C}$ 20 日	-6	-8	-5	
ΔTB (%)	+2	+1	+3	
ΔEB (%)				
ΔHS				

実施例 7 ~ 13、比較例 5, 6

実施例 2 において、酸化防止剤の種類および量、加硫剤の種類および量並びに加硫助剤の種類および量を表 5 に記載される如く変更する他は同一の

(30)

操作を行つた。結果を表5に示した。

尚、比較例5は酸化防止剤の配合量が少ない例であり、比較例6は加硫助剤の配合量が少ない例である。

比較例7

加工補助剤を多量配合した実験を行つた。即ち実施例7で更にパラフィン系プロセスオイル（商品名：ダイアナホワイトプロセスwp 75；出光興産）を30重量部を配合した。尚上記オイルの添加による加硫物の物性変化を調整するためミストロンベンバータルク、及びシーストHの配合量を各々70重量部、40重量部とした。その他は実施例7と同一の操作を行つた。結果を表5に記した。

表5

例	比較						
	7	8	9	10	11	12	13
6) ノクラツク MB	2	1.5	1.0	2	2	0.2	1
化 防 止 剤 ノクラツク NBC 1)			0.5				
ノクラツク C 2)		2			2		
加 7) 三井 DCP 3)			0.01		0.01		
硫 黃 ペ-ヘキサ3M/40 4)		0.01	0.01	0.01		0.01	
加助7) ベルノン DGM ペ-ヘキサV-40 5)		0.0058	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058
硫黄 TAC						0.008	
初期物性	TB = 140 % EB = 500 % HS = 68						
耐熱老化試験 (160°C、7日)	Δ TB = -7.5 Δ EB = -7.2 Δ HS = +1.8						

62

63

- ジブチルジチオカルバミン酸のニッケル塩 (大内新興化学社製)
- N-(3'-ヒドロキシブチリデン)-1-ナフチルアミン (大内新興化学社製)
- ジクミルペルオキシド (三井石油化学工業社製)
- 1,1-ジ-第三ブチルペルオキシ-2,3,5-トリメチルシクロヘキサン (日本油脂社製)
- トリアリルシアヌレート (武藏野化学社製)
- 数値はゴム100重量部に対する重量部である。
- 数値はゴム100重量部に対するモル部である。

比較例8

実施例2で加硫剤として有機ペルオキシドの代りに硫黄を用い表6の配合表に従つて配合ゴムを作製する以外は実施例2と同一の操作を行つた所、次の結果を得た。

初期物性 TB = 140 %

EB = 500 %

HS = 68

耐熱老化試験 Δ TB = -7.5 Δ EB = -7.2 Δ HS = +1.8

表6

配合物	配合量 (重量部)
共重合ゴム A ₁	75
共重合ゴム B ₁	25
酸化ノクラツク MB	1
防止剤 ノクラツク 224	0.5
加硫剤 硫黄	0.5 (0.016モル部)
ノクラツク CZ 1)	1.5
" M 2)	0.5
" TT 3)	0.75
" TRA 4)	0.75
アクセル TL 5)	0.75
亜鉛華	5
ステアリン酸	0.5
ミストロンベンバータルク	70
シーストS	3
ヨドプラスチP	3

64

65

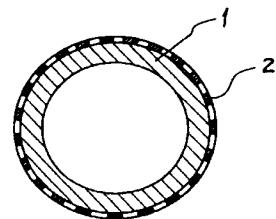
- 1) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルファンアミド
(大内新興化学社製)
- 2) 2-メルカブトベンゾチアゾール
(")
- 3) テトラメチルチウラムジスルファイド
(")
- 4) ジベンタメチレンチウラムテトラスルファイド
(")
- 5) テリリウムジエチルジオカルバメート
(川口化学社製)

以上の実施例及び比較例より本発明の組成物から得られるゴムホースは耐熱老化性に著しく優れることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図は本発明のホースの断面図を例示したものである。

第1図



第2図

